

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学 号: 200427014

UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

南海北部及厦门近岸水体中多环芳烃 (PAHs)
的分布特征及地球化学探讨

Geochemistry of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the
Seawater from the Northern South China Sea and Coastal Seawater,
Xiamen

郭 建 青

指导教师姓名: 蔡明刚 副教授

专 业 名 称: 海 洋 化 学

论文提交日期: 2007 年 12 月

论文答辩时间: 2007 年 12 月

学位授予日期: 2007 年 月

答辩委员会主席: 李文权 教 授

评 阅 人: 宋金明 研究员

李鹏程 研究员

2007 年 12 月

厦门大学学位论文原创性声明

兹提交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文产生的权利和责任。

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用学位论文的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交论文的纸质版和电子版，有权将学位论文用于非赢利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅，有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索，有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

本学位论文属于

1、保密（☐），在 年解密后适用本授权书。

2、不保密（☒）

（请在以上相应括号内打“√”）

作者签名： 日期： 年 月 日

导师签名： 日期： 年 月 日

目录

第一章 绪论	1
1.1 研究意义	1
1.2 海洋环境中 PAHs 的研究进展	4
1.3 国内外研究差距比较	10
第二章 采样及实验部分	11
2.1 研究海域概况	11
2.2 材料与方法	18
2.3 样品采集	19
2.4 样品的前处理	20
2.5 仪器分析	20
2.6 质量控制和质量保证	23
第三章 南海北部海域 PAHs 的分布特征及地球化学探讨	24
3.1 南海北部海域 PAHs 的含量	24
3.2 南海北部海域表层水体中 PAHs 的水平分布	29
3.3 南海北部海域表层水体各站位单组分 PAH 的分配	31
3.4 南海北部上层水体中 PAHs 的垂直分布	36
3.5 南海北部表层水体中 PAHs 的来源分析	38
3.6 PAHs 在颗粒相和溶解相之间的分配研究	39
3.7 小结	40
第四章 厦门九龙江河口及西海域水体中 PAHs 的分布及特征地球化学探讨	41
4.1 厦门九龙江河口及西海域水体中 PAHs 的含量	41
4.2 厦门九龙江河口及西海域水体中 PAHs 的水平分布	52
4.3 厦门九龙江河口及西海域表层水体中 PAHs 垂直分布	55

4.4 各季节不同环数 PAHs 的分布模式	58
4.5 厦门九龙江河口及西海域表层水体中 PAHs 在颗粒相和溶解相间的分配	60
4.6 小结	65
第五章 结语	66
5.1 主要研究结果和创新点	66
5.2 研究的不足	67
参考文献.....	错误！未定义书签。
致 谢.....	76
附录.....	77

CONTENTS

Chapter 1 Intrudction 错误！未定义书签。

1.1 Meaning of the study 错误！未定义书签。

1.2 The international progress..... 错误！未定义书签。

1.3 The reseach gap between abroad and home 错误！未定义书签。

Chapter 2 Experiment..... 错误！未定义书签。

2.1 Review of the study areas..... 错误！未定义书签。

2 Materials and methods..... 错误！未定义书签。

2.3 Sampling..... 错误！未定义书签。

2.4 Sample treatment..... 错误！未定义书签。

2.5 Instrument analysis 错误！未定义书签。

2.6 Quality control 错误！未定义书签。

Chapter3 The PAHs geochemistry behavior in the surface water of the Northern South China Sea (NSCS) ... 错误！未定义书签。

3.1 The concentration of PAHs in the surface water of NSCS错误！未定义书签。

3.2 The distribution pattern of PAHs in NSCS 错误！未定义书签。

3.3 The PAHs distribution at different station..... 错误！未定义书签。

3.4 The vertical distribution pattern of PAHs..... 错误！未定义书签。

3.5 The source 错误！未定义书签。

3.6 The PAHs distribution betwwen particulate and dissolved phase错误！未定义书签。

3.7 Conclusion..... 错误！未定义书签。

Chapter 4 The PAHs geochemistry behavior in the surface water of the Jiulong estuary and West Sea harbor, Xiamen, China 错

误！未定义书签。

4.1 The concentration of PAHs.....	错误！未定义书签。
4.2 The distribution pattern of PAHs.....	错误！未定义书签。
4.3 The vertical distribution pattern of PAHs.....	错误！未定义书签。
4.4 The seasonal trends of PAHs	错误！未定义书签。
4.5 The PAHs distribution betwwen particulate and dissolved phase.....	60
4.6 Conclusion	错误！未定义书签。
Chapter 5 Conclusion.....	错误！未定义书签。
5.1 Main reseach results and innovation	错误！未定义书签。
5.2 The reseach shortage	错误！未定义书签。
Reference.....	73
Thanks	错误！未定义书签。
Excursus	错误！未定义书签。

本文常用缩略语表

Accelerated solvent extraction, ASE;

Acenaphthene, Acen;

Acenaphthylene, Ace;

Anthracene, Ant;

Benzo(a)anthracene, BaA;

Benzo(a)pyrene, BaP;

Benzo(b)Fluoranthene, BbF;

Benzo(g,h,i)pyrene, BghP;

Benzo(k)Fluoranthene, BkF;

Chrysene, Chr;

Dibenzo(a, h)anthracene, DbA;

Fluoranthene, Flu;

Fluorene, Fl;

Indeno(1,2,3-c,d)pyrene, InP;

Liquid-liquid extraction, LLE;

Micro-wave assisted extraction, MAE;

Naphthalene, Nap;

Particulate organic carbons, POC;

Persistent organic pollutants, POPs;

Phenanthrene, Phen;

polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs;

Pyrene, Pyr;

Solid phase extraction, SPE;

Solid phase micro-extraction, SPME;

South China Sea , SCS;

Soxhlet extraction, SX;

Supercritical fluid extraction, SFE;

Ultra-sonic extraction, UE.

摘 要

于 2004~2005 年分 2 个秋季对南海 (South China Sea) 北部海域水体中多环芳烃 (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) 开展了 2 个航次的研究, 首次获得 PAHs 在该海域的含量、水平与垂直分布、来源以及年际变化等地球化学特征, 使国内对海洋环境中 PAHs 的研究由沿岸海域进入边缘海。同时, 还于 2006~2007 年对厦门九龙江河口及西海域水体中 PAHs 的地球化学行为及季节变化展开了 4 个航次的研究。主要结论如下:

2004 及 2005 年南海北部水体中颗粒态 PAHs 的含量分别为 0.77 ng/L~6.94 ng/L (平均值为 2.80 ng/L)、0.40 ng/L~3.62 ng/L (平均值为 1.33 ng/L); 2005 年溶解态 PAHs 含量为 1.13 ng/L~24.42 ng/L (平均值为 5.93 ng/L)。

南海北部水体中水平分布主要呈现出沿岸高、外海低, 随着离岸距离增加, 含量逐渐降低的分布趋势。此外, 水团的交换也是影响其分布的原因之一。并且, 该海域水体中的 PAHs 以 2~3 环为主。在垂直方向上, 溶解态 PAHs 随着深度增加含量逐渐降低, 颗粒态 PAHs 与颗粒有机碳 (POC) 的分布存在一定的相关性, 在 50 m 水深处有一颗粒输出的极大值。

来源方面, 通过比值法计算得出, 南海北部海域 PAHs 的主要来源为珠江的输入。个别站位 PAHs 主要受油田开采的影响; 在颗粒相和溶解相两相之间的分配方面, 基本上呈现出 5 环>4 环>3 环>2 环的关系, 与各组分的物理性质表现出相一致的规律。

厦门九龙江河口及西海域水体中溶解态、颗粒态 PAHs 的含量明显较高。春、夏、秋、冬四个季节溶解态 Σ PAH 的含量分别为 333.22 ng/L~1 679.52 ng/L (平均值为 839.611 ng/L)、241.7 ng/L~1 837.8 ng/L (平均值为 818.8 ng/L)、791.1 ng/L~7 484.9 ng/L (平均值为 3 528.25 ng/L)、1 011.8 ng/L~6 447.2 ng/L (平均

值为 3 369.46 ng/L)。颗粒态 Σ PAH 含量则分别为 ND~2 578.2 ng/L(平均值为 1 048.1 ng/L)、594.5 ng/L~1 913.0 ng/L(平均值为 893.5 ng/L)、774.8 ng/L~4 707.0 ng/L(平均值为 2 412.2 ng/L)、2 120.4 ng/L~9 136.4 ng/L(平均值为 4 788.7 ng/L)。九龙江河口区表层水体中 16 种 PAHs 的水平分布上,高值主要出现在河端和西海域,总体表现为含量沿河口从内向外海逐渐减少的趋势,表明九龙江和西港是厦门沿岸海域 PAHs 的主要输入来源。PAHs 的垂直分布主要受到颗粒物输出、沉积物再悬浮等因素的影响;

各季节不同环数的 PAHs 在颗粒相和溶解相两相之间的分配有所不同。春、夏两季,低环的 PAHs 主要以溶解相的形式迁移,而高环的在秋冬季节主要以颗粒相的形式迁移;在季节变化上,厦门九龙江河口及西海域表层水体中的分布呈现出与国内外河口及港湾相类似的特征,即颗粒态和溶解态 PAHs 含量均存在秋冬季节明显高于春季,最低值出现在夏季的特征。其主要原因为不同季节,表层海水 PAHs 的海-气交换速率不同。

关键词: PAHs; 分布; 地球化学; 南海; 九龙江河口; 西海域; 厦门

Abstract

Trough the survey of open voyage of South China Sea, particulate and dissolved polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) samples were obtained in Sep. of 2004,, 2005, 2006. It's the first time to report concentrations、horizontal and vertical distribution pattern、source and annual trends, which helps the marine research make a great progress, from the coast to marginal sea. At the same time, 4 voyages were taken in Jiulong estuary and West Sea of Xiamen to investigate the geochemistry behave and seasonal trends of PAHs. All the conclusions were showed as follows:

The concentrations of particulate 16 PAHs (Σ PAH) were 0.77~6.94 ng/L (2.80 ng/L in average)、0.40~3.62 ng/L (1.33 ng/L in average) , separately in Sep of 2004 and 2005. While concentration of dissolved Σ PAH were 1.13~11.03 ng/L (4.24 ng/L in average) in Sep of 2005.

Horizontally, the concentrations of Σ PAH were higher at the seashore and lower in the open sea, and with the distance from seashore increasing, the concentrations of Σ PAH depressed regularly; Vertically, particulate organic matters could affect Σ PAH distribution, it showed some correlation in this sea areas. There was a maximum at the depth of 50 meter. Compounds with 2~3 rings were dominate pollutants.

The ratios, Phen/Ant and Fluo/Py were used to estimate the PAHs' source. They indicated that the source of PAHs in Northern SCS was the input of Pearl River. Separate stations in the open sea were affected by the oil fields exploitation. The distribution between particulate and dissolved phase behaved 5 rings>4 rings>3 rings>2 rings, the same as the characters of the compounds.

Differently from SCS, the concentrations of Σ PAH in Jiulong estuary and West

Sea of Xiamen, China, were much higher. The dissolved concentration of Σ PAH were 333.2 ng/L ~1 679.5 ng/L (839.6 ng/L in average), 241.7 ng/L ~1 837.8 ng/L (818.8 ng/L in average), 91.1 ng/L~7 484.9 ng/L (3 528.3 ng/L in average), 1 011.8 ng/L~6 447.2 ng/L (3 369.5 ng/L in average) in spring、summer、autumn and winter, 2006~2007, separately; While the particulate concentrations of Σ PAH were ND~2 578.2 ng/L (1 048.1 ng/L in average), 594.5 ng/L~1 913.0 ng/L (893.5 ng/L in average), 774.8 ng/L~4 707.0 ng/L (2 412.2 ng/L in average), 2 120.4 ng/L~9 136.4 ng/L (4 788.7 ng/L in average) .

Horizontally, the concentrations of Σ PAH were depressed as salinity increasing, that is from the estuary to the open sea, and there was an obvious falling trend in Jiulong estuary and West Sea, Xiamen. The high value appeared at river end and West Sea. This indicated that Jiulong estuary and West Sea were the main sources of the coast of Xiamen. Vertically, the export of particulate organic carbons and sediment resuspended could effect PAHs concentrations.

The distribution of PAHs with different rings and in different seasons varied obviously. In spring and summer, PAHs with low rings were transported by dissolved phase, while PAHs with high rings were by particulate in autumn and winter. These seasonal trends were similar to other estuaries and bays. Both particulate and dissolved PAHs, the lowest concentration occurred in summer, but the highest took place in winter. The main reason was the different precipitation.

Key words: PAHs, distribution, geochemistry, South China Sea, Jiulong Estuary, Xiamen West Sea, Xiamen.

厦门大学博硕士论文摘要库

第一章 绪论

1.1 研究意义

1.1.1 PAHs 的物理化学性质

多环芳烃 (Polycyclic aromatic hydrocarbon, PAHs) 一般是有机物在缺氧条件下在不完全燃烧过程中产生, 是由两环或者两环以上的苯环稠合而成。基于其性质和分子量, 一般将其分为两类: 一类是 2~3 环的芳烃, 包括萘到蒽等一系列化合物, 这些化合物沸点低, 在水中的溶解度相对较高; 另一类是 4~6 环的芳烃, 包括荧蒽到茚并 (1, 2, 3-c, d) 芘等一系列化合物, 这些化合物的沸点高, 不易挥发 (Witt, 1995)。

目前研究较多的是被美国 EPA 列入黑名单的 16 种 PAHs, 包括: 萘 (Naphthalene, Naph)、蒽 (Acenaphthylene, Acen)、二氢蒽 (Acenaphthene, Ace)、芴 (Fluorene, Fl)、菲 (Phenanthrene, Phe)、蒽 (Anthracene, Ant)、荧蒽 (Fluoranthene, Flu)、芘 (Pyrene, Pyr)、苯并[a]蒽 (Benzo (a) anthracene, BaA)、花 (Chrysene, Chr)、苯并(b)荧蒽 (Benzo (b) Fluoranthene, BbF)、苯并(k)荧蒽 (Benzo (k) Fluoranthene, BkF)、苯并(a)芘 (Benzo (a) pyrene, BaP)、二苯并(a, h)蒽 (Dibenzo (a, h) anthracene, DbA)、苯并(g, h, i)芘 (Benzo (g, h, i) pyrene, BghP 或 BP)、茚并(1, 2, 3-c, d)芘 (Indeno (1, 2, 3-c, d) pyrene, InP)。上述物质的化学结构如图 1.1 所示。

在海洋环境中, PAHs 以溶解态、悬浮颗粒态及胶体态等多种相态存在。由于分离和定量测定真溶解态和胶体态的方法尚存一些困难, 因此, 目前对 PAHs 的相分布研究主要仍集中在溶解和颗粒态两相 (King et al., 2004)。

1.1.2 PAHs 的危害简述

PAHs 作为一类非常重要的化学致癌和致突变物质, 对人类健康和生态环境构成了巨大威胁, 并且是持久性有机污染物 (persistent organic pollutant, POPs) 的研究热点之一 (Iwatah et al., 1994; Loganathan et al., 1994; Allsopp et al., 2000)。一般认为, 分子量较低的化合物 (2~3 环) 具有明显的毒性效应, 而分子量较高的化合物致癌性比较强 (Witt, 1995)。因此 2~3 环的低分子量芳烃,

对水生生物有一定的毒性。许多带有 4 个或者更多苯环的高分子量芳烃，如芘、荧蒽、苯并（a）芘等，则具有致癌、致突变作用（Luo et al., 2004）。

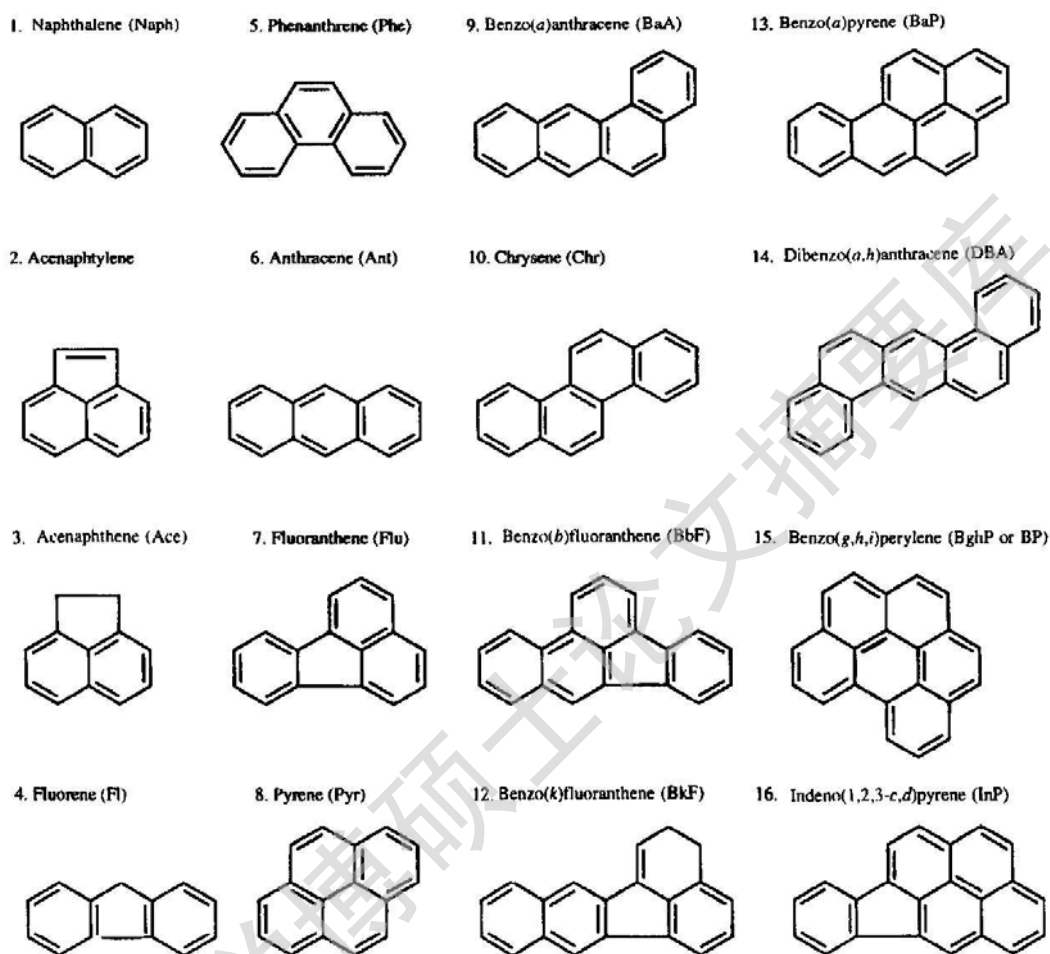


图 1.1 16 种 PAHs 的结构

Fig. 1.1 The polycyclic aromatic hydrocarbons investigated

此外，在海洋环境中，一些 PAHs 可以干扰海洋生物的内分泌系统（endocrine disrupting, ED）。Collier（1993）发现，当沉积物中 PAHs 的浓度超过 100 mg/dm^3 时，侧枝鲈的产卵完全被抑制。Thomas 等（1999）长期暴露在 PAHs 环境中，可引起细须石首鱼血浆中雌二醇和睾酮浓度降低。林建清等（2005）研究发现 PAHs 可以引起鲈鱼肝内脂质过氧化程度的提高；Jeong 等（2007）研究发现 PAHs 可以影响牡蛎的新陈代谢。

1.1.3 PAHs 的来源简述

PAHs 的来源包括自然和人类活动来源。前者主要由一些生物（如细菌，藻类和真菌）合成产生，但是与人类活动来源的 PAHs 相比，生源 PAHs 浓度较低，

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库